

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-302315

(43)Date of publication of application : 28.10.1994

(51)Int.Cl. H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 4/58
H01M 10/36

(21)Application number : 05-332460

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 27.12.1993

(72)Inventor : MIFUJI YASUHIKO
MURAI SUKEYUKI
HASEGAWA MASAKI
ITO SHUJI
TOYOGUCHI YOSHINORI

(30)PriorityPriority number : 05 4930
05 51460Priority date : 14.01.1993
16.02.1993Priority country : JP
JP

(54) ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY AND ITS
MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrode which can provide nonaqueous electrolytic secondary battery excellent in charge/discharge cycle by at least containing active substance powder, which has reversibility to charge and discharge, and chemically and electrochemically inert whiskers.

CONSTITUTION: An electrode contains at least active substance powder, which has reversibility to charge and discharge, and chemically and electrochemically inert whiskers. It is to be desired that this electrode active substance should be an object in which lithium can be inserted or broken away reversibly. Moreover, the mixture contains a binder and constitutes a solid structure. The whisker is at least one kind being selected from among the group consisting of a silicon carbide whisker, silicon nitride whisker, a potassium titanate whisker, and an aluminum oxide whisker. Furthermore, the surface of the whisker is covered with at least one kind being selected from among the group consisting of carbon, nickel, copper, and stainless steel.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other
than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2965450

[Date of registration] 13.08.1999

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-302315

(43)公開日 平成6年(1994)10月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02	A		
	4/04	A		
	4/58			
	10/36	Z		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 23 頁)

(21)出願番号	特願平5-332460	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成5年(1993)12月27日	(72)発明者	美藤 靖彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平5-4930	(72)発明者	村井 祐之 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32)優先日	平5(1993)1月14日	(72)発明者	長谷川 正樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 東島 隆治 (外1名)
(31)優先権主張番号	特願平5-51460		
(32)優先日	平5(1993)2月16日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池用電極およびその製造法

(57)【要約】

【目的】 可逆的にリチウムを挿入・脱離する活物質を用いる非水電解質二次電池用電極の充放電サイクル特性を向上する。

【構成】 活物質粉末と、化学的および電気化学的に不活性なウィスカー、例えばチタン酸カリウムウィスカーを含む混合物から構成した電極。また、前記ウィスカーとして、表面を炭素またはステンレス鋼等の金属で被覆したものを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも充放電に対して可逆性を有する活物質粉末と、化学的および電気化学的に不活性なウィスカーとを含む混合物からなることを特徴とする非水電解質二次電池用電極。

【請求項2】 前記活物質が、可逆的にリチウムを挿入・脱離する物質である請求項1記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項3】 前記混合物が結着剤を含み、固体の構造体を構成している請求項2記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項4】 前記ウィスカーが、炭化けい素ウィスカー、窒化けい素ウィスカー、チタン酸カリウムウィスカー、およびほう酸アルミニウムウィスカーよりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項3記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項5】 前記ウィスカーが、炭化けい素ウィスカー、窒化けい素ウィスカー、チタン酸カリウムウィスカー、およびほう酸アルミニウムウィスカーよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつそのウィスカーの表面が炭素、ニッケル、銅およびステンレス鋼よりなる群から選ばれる少なくとも1種で被覆されている請求項3記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項6】 前記ウィスカーが、炭化けい素ウィスカー、窒化けい素ウィスカー、チタン酸カリウムウィスカー、およびほう酸アルミニウムウィスカーよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつその表面が炭素、チタン、アルミニウムおよびステンレス鋼よりなる群から選ばれる少なくとも1種で被覆されている請求項3記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項7】 加熱により炭化する有機物に化学的および電気化学的に不活性なウィスカーを混合し、その混合物を加熱して前記有機物を炭素化もしくは黒鉛化する工程を有する非水電解質二次電池用負極の製造法。

【請求項8】 正極活物質合成時にあらかじめ、化学的および電気化学的に不活性なウィスカーを混合し、その混合物を加熱することにより活物質を合成する工程を有する非水電解質二次電池用正極の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解質二次電池用電極の改良に関するものである。さらに詳しくは、可逆的にリチウムを挿入、脱離する電極材料の粉末を含む電極の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウムを負極とする非水電解質二次電池は、起電力が高く、従来のニッケル-カドミウム蓄電池や鉛蓄電池に比べ高エネルギー密度になると期待され、多くの研究がなされている。しかし、金属状のリチウムを負極に用いると、充電時にデンドライトが発生

し、そのデンドライトのために短絡を起こしやすく、信頼性の低い電池となる。この問題を解決するために、リチウムとアルミニウムや鉛との合金負極を用いることが検討された。これらの合金負極を用いると、充電によりLiは負極合金中に吸蔵され、デンドライトの発生がなく、信頼性の高い電池となる。しかし、合金負極の放電電位は、金属Liに比べ約0.5V貴であるため、電池の電圧も0.5V低く、これにより電池のエネルギー密度も低下する。

【0003】一方、黒鉛などの炭素材料とLiの層間化合物を負極活物質とする研究も活発になされている。この化合物負極においても、充電によりLiは炭素の層間に入るため、デンドライトは発生しない。放電電位は金属Liに比べ約0.1V貴であるにすぎないから、電池電圧の低下も小さい。これにより、より好ましい負極と言える。通常、炭素質材料は有機物を不活性雰囲気中でおよそ400～3000℃の加熱により分解し、炭素化、さらには黒鉛化を行うことにより得られる。炭素質材料の出発原料はほとんどの場合に有機物であり、炭素化工程である1500℃付近までの加熱により、ほとんど炭素原子のみが残り、3000℃近い高温までの加熱により黒鉛構造を発達させる。この有機物原料としては、液相ではピッチ、コールタール、あるいはコークスとピッチの混合物などが用いられ、固相では木質原料、フラン樹脂、セルロース、ポリアクリロニトリル、レーヨンなどが用いられる。また、気相では、メタン、プロパンなどの炭化水素ガスが用いられる。

【0004】これまでに、石油ピッチなどを出発原料とし、一般的には2000℃以上の高温で焼成して得られる、発達したグラファイト構造を有する、いわゆる易黒鉛化炭素材料や、フラン樹脂を始めとする熱硬化性樹脂を出発原料として、2000℃以下の比較的低温で焼成して得られる、乱層構造を有する、いわゆる難黒鉛化炭素材料を、リチウムを吸蔵、放出させる非水電解質二次電池用負極材料として用いる試みがなされている。

【0005】一方、正極の活物質としては、 MnO_2 や TiS_2 がよく検討されている。これらの正極活物質は、Liに対する電位が3V程度であるが、さらに最近では、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ がLiに対して4V付近で充放電電位を示す正極活物質として注目され、研究開発が非常に盛んであり、その一部は実用化されている。すなわち、電池の高エネルギー密度を得る手段として容量の拡大とともに電池電圧を高める努力がなされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のように黒鉛などの炭素材料とLiの層間化合物を負極活物質とした場合にも大きい問題があった。すなわち、充放電の繰り返しにともない、容量の低下が起こる。この対応策として、負極に繊維状の黒鉛、あるいは炭素材料で被覆したガラ

ス繊維を混合することも行われている。これらの繊維状物質は、一般に炭素前駆体やガラス材料を紡糸することにより製造され、その繊維直径は最小6 μm 程度と比較的大きく、かさ高いものとなる。したがって、これらの繊維状物質を負極に混合する場合、極板の強度を高めるために結着剤の増量が必要となり、初期容量の低下などの問題を引き起こす。また、初期容量を維持するために結着剤の増量を行わない場合には、極板強度が弱くなり、その結果、サイクル特性が不十分なものとなる。

【0007】正極についても同様の問題があった。すなわち、正極について改善すべき課題の1つは、充放電にともなう容量の低下を防止することである。この課題を解決するために、これまでに正極活物質材料の改良や電解液の検討、セパレータの改善などの多くの努力がなされている。充放電を繰り返した場合に、放電容量の低下が起こる原因の1つは、上記の正極活物質などのリチウムを挿入、脱離することのできる化合物においても、深い充放電を繰り返すと活物質の微細化が起こることである。充放電サイクル回数を重ねるにしたがって、活物質が微細化する現象は顕著となり、その結果、微細化が最も進んだ場合には電極が崩れてしまう。そこで、結着剤についても多くの工夫がなされている。例えばフッ素樹脂やゴム系樹脂、ポリオレフィンなどが好んで用いられている。

【0008】しかしながら、この場合においてもリチウムの挿入、脱離にともなう正極活物質の膨張、収縮の結果、活物質保持の不良や集電不良が生じ、十分なサイクル特性が得られないという欠点を有している。この対応策として、負極と同様に繊維状の黒鉛、あるいは炭素材料で被覆したガラス繊維を混合することも行われている。先述したように、これらの繊維状物質は、一般にかさ高いものとなる。負極の場合と同様に、極板の強度を高めるために結着剤の増量が必要となり、初期容量の低下などの問題を引き起こす。また、初期容量を維持するために結着剤の増量を行わない場合には、極板強度が弱くなり、その結果、サイクル特性が不十分なものとなる。本発明は、上記のような充放電にともなう放電容量の低下、すなわち、サイクル特性が不十分であるという問題を解決し、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を与える電極を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の電極は、少なくとも、充放電に対して可逆性を有する活物質粉末と、化学的および電気化学的に不活性なウィスカーを含むことを特徴とする。前記の電極活物質は、可逆的にリチウムを挿入・脱離するものであることが好ましい。このような負極活物質としては、炭素材料がある。一方、可逆的にリチウムを挿入・脱離する正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 γ 型 LiV_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、V

VO_2 、 V_2O_5 から選ばれるものが好ましい。

【0010】本発明の電極に用いられるウィスカーとしては、炭化けい素ウィスカー、窒化けい素ウィスカー、チタン酸カリウムウィスカーおよびほう酸アルミニウムウィスカーよりなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。これらウィスカーは、その表面に炭素を被覆したものであることがより好ましい。また、負極には、ニッケル、銅またはステンレス鋼で被覆したものを、正極には、チタン、アルミニウムまたはステンレス鋼で被覆したものをそれぞれ用いることができる。これらのウィスカーの混合割合は、電極活物質の0.5重量%~20重量%相当であることが望ましい。ウィスカーのサイズは、平均直径が0.1~3 μm 、平均長さが3~50 μm であることが好ましい。

【0011】本発明の電極の製造方法は、電極活物質の原料に上記のウィスカーを混合し、その混合物を加熱することにより、ウィスカーと密に混合された活物質を生成させる工程を有することを特徴とする。

【0012】

【作用】本発明によって、充放電サイクルにともなう容量低下が極めて少ない電極を得ることができる。このような本発明による充放電サイクル特性の改善は、充放電時の活物質の膨張、収縮にともなう集電不良をウィスカーが補う働きをすることによるものと考えられる。電池構成時には活物質粒子が相互に接触をし、良好な電氣的接触状態を確保しているにもかかわらず、 Li の挿入（負極における充電、正極における放電）時の結晶の膨張、 Li の脱離（負極における放電、正極における充電）時の収縮の繰り返しにより、粒子間が隔たり、その結果として電氣的接触が不十分な状態となることが推測される。

【0013】活物質に混合されたウィスカーは、活物質の膨張、収縮の繰り返しによる活物質粒子間の隔たりを抑制する、言い換えれば初期の電極内部の状態を保持する構造維持の役割を果たしていると考えられる。さらに、ウィスカーの表面に炭素またはステンレス鋼等の前記金属を被覆したものをを用いると、上記の構造維持作用に加えて、集電作用も行うので、特に、急速充放電サイクル性能の向上に有効である。本発明の電極を使用することにより、高エネルギー密度で、充放電サイクルにともなう容量低下の少ない非水電解質二次電池を得ることが可能となる。

【0014】

【実施例】本発明による非水電解質二次電池用電極は、好ましくは、可逆的にリチウムを挿入・脱離する電極活物質粉末、ウィスカーおよび結着剤、必要に応じて加えた導電剤、の混合物と、導電性の支持体とから構成される。前記混合物は、加圧成型によりペレットとされるか、導電性の支持体上に加圧成型されて支持体と一体のペレットとされる。他の態様においては、前記混合物

は、適当な媒体が加えられてペースト状とされ、導電性の支持体に塗着され、乾燥後圧延されて支持体に一体に結合される。

【0015】上記のようにして固体の構造体として構成される電極中において、ウィスカーは、前述のように、構造維持機能を発揮する。本発明者らは、電極に加える繊維状補強材について種々検討した結果、前述のウィスカーが電極構造体の補強材として適当な強度とサイズを有し、電極の充放電サイクルにともなう容量の低下を効果的に抑制しうることを見出した。ウィスカーが、前述

のように、炭素、あるいはステンレス鋼等の前記金属により被覆されたものであると、その被覆層の導電性のため、電極の急速充放電特性を向上することができる。

【0016】ウィスカーに、炭素やステンレス鋼等の金属を被覆する方法としては、薄膜形成法として知られているCVD法、スパッタ法などの気相法や溶液中における析出法などを用いることができる。また、活物質とウィスカーとの緊密な混合物を得るために、活物質の原料にウィスカーを混合し、その混合物を加熱してウィスカーと密に接触する活物質を合成する方法をとるのが好ましい。負極活物質の炭素材料の原料としては、加熱により炭化して炭素材料を与える有機物、好ましくは石油ピッチ、コールタール、コークスあるいはこれらの混合物が用いられる。

【0017】本発明に用いられる正極活物質は、次の3種に分類される。

(1) LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 γ 型 LiV_2O_5 などのリチウム含有複合酸化物。

(2) MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの金属酸化物。

(3) TiS_2 、 MoS_2 などの硫化物。

上記(1)の複合酸化物の原料としては、リチウムの酸化物、炭酸塩、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、塩化物などのリチウムの酸化物、または加熱により同酸化物を与えるリチウム塩と、リチウムとともに複合酸化物を構成する金属、例えばコバルトの酸化物、炭酸塩、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、塩化物などのコバルトの酸化物、または加熱により同酸化物を与える塩との組み合わせが用いられる。(2)の金属酸化物の原料としては、該当する金属の低次酸化物、炭酸塩、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、塩化物などが用いられる。また、(3)の硫化物は、金属チタンまたはモリブデンと硫黄が用いられ、真

空中で加熱することにより硫化物が合成される。

【0018】【実施例1】本実施例では、負極材料として黒鉛を用いた。これに混合するウィスカーとして、炭化けい素ウィスカー、窒化けい素ウィスカー、チタン酸カリウムウィスカー、ほう酸アルミニウムウィスカーをそれぞれ用いた。これらウィスカーは、いずれも平均直径 $1\mu\text{m}$ 、平均長さ $10\mu\text{m}$ である。黒鉛粉末 100g に対してウィスカーを 10g 、結着剤のポリエチレン粉末 5g を混合して合剤とした。この合剤 0.1g を直径 17.5mm の円板に加圧成型して本発明による電極とする。

【0019】図1は、この電極を評価するのに用いた試験セルの構成を示す。1は、上記の電極であり、ステンレス鋼製のケース2の中央に配置される。3は微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータであり、電極1上に配置される。非水電解液には、1モル/1の過塩素酸リチウム(LiClO_4)を溶解したエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの体積比1:1の混合溶液を用いる。この電解液を上記セパレータ上に注液した後、内側に直径 17.5mm の円板状金属リチウム板4を張り付け、外周部にポリプロピレン製ガスケット5を付けたステンレス鋼製封口板6をケース2に組み合わせて封口することにより、試験セルが構成される。

【0020】また、比較例として、ウィスカーを混合しない電極を用いたセル、ウィスカーの代わりに同じ量の繊維状黒鉛を混合した電極を用いたセル、およびウィスカーの代わりに炭素被覆ガラス繊維を混合した電極を用いたセルを上記と同様にして作製した。なお、ここに用いた繊維状黒鉛の平均直径は $8\mu\text{m}$ 、平均長さは $20\mu\text{m}$ であり、炭素被覆ガラス繊維の平均直径は $6\mu\text{m}$ 、平均長さは $18\mu\text{m}$ である。これらの試験セルについて、 0.8mA の定電流で、電極1がリチウム対極4に対して 0V になるまでカソード分極(電極1を負極としてみる場合には充電に相当する)し、次に電極1が対極4に対して 1.0V になるまでアノード分極(放電に相当する)した。このカソード分極、アノード分極を繰り返して電極特性を評価した。表1に各セルの1サイクル目の電極活物質、すなわち黒鉛 1g 当りの放電容量と 100 サイクル目の放電容量、および 100 サイクル目の容量維持率を示した。

【0021】

【表1】

N o .	添加 ウィスカー	1サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 容量維持率 (%)
1. 1	炭化けい素ウィスカー	335	302	90
1. 2	窒化けい素ウィスカー	340	299	88
1. 3	チタン酸カリウムウィ スカー	340	323	95
1. 4	ほう酸アルミニウムウ ィスカー	335	285	85
1. 5	無添加（比較例）	350	140	40
1. 6	繊維状の黒鉛 （比較例）	340	204	60
1. 7	炭素被覆ガラス繊維 （比較例）	330	160	48

【0022】表1から明らかなように、1サイクル目の放電容量はほとんど同じである。しかし、100サイクル目の容量維持率の比較から明らかなように、ウィスカーを添加した電極を用いたセルは、充放電の繰り返しによる容量低下が比較例のセルに比べて非常に少ない。なお、負極材料として、本実施例では黒鉛を用いたが、充放電に対して可逆性を有する炭素材料あるいは黒鉛材料であれば、同様の効果が得られることは言うまでもない。このように、活物質に混合したウィスカーは、充放電にともなう電極の膨張、収縮の繰り返しによる活物質粒子間の隔たりを抑制する働き、言い換えれば初期の電極内部の状態を保持する構造維持の役割を果たしていると考えられる。しかも、ウィスカーの直径や長さが炭素繊維やガラス繊維などのそれに比べて小さいものであるため、電極内部で活物質粒子間の空間に効率的に分散さ

れやすいことから、電極密度の低下などの問題も発生しない。

【0023】[実施例2] 次に、ウィスカーの混合割合について詳しく検討した。ここでは、負極材料として黒鉛を用い、ウィスカーとして平均直径1 μ m、平均長さ10 μ mのチタン酸カリウムウィスカーを用いた。表2に示すように、黒鉛100gおよび結着剤5gに対してウィスカーを0gから30gまで添加した9種類の電極を作製した。これらの電極を用いて実施例1と同様の構成の試験セルを作製し、実施例1と同じ充放電条件で電極を評価した。表2に1サイクル目の電極活物質1g当りの放電容量と100サイクル目の放電容量、および100サイクル目の容量維持率を示した。

【0024】

【表2】

No.	混合割合 (wt%)	141μm目 放電容量 (mAh/g)	100μm目 放電容量 (mAh/g)	100μm目 容量維持率 (%)
2. 1	0	350	140	40
2. 2	0. 1	348	271	78
2. 3	0. 5	345	311	90
2. 4	1. 0	343	316	92
2. 5	2. 0	343	316	92
2. 6	5. 0	339	319	94
2. 7	10	333	316	95
2. 8	20	328	312	95
2. 9	30	305	290	95

【0025】黒鉛に対してウイスキーを0.5重量%程度混合しただけでも容量維持率を向上する効果があり、混合割合の増加とともに容量維持率も増加する。しかし、混合割合が10重量%を超えるあたりから、容量維持率の増加は緩やかになり、20重量%以上ではほとんど変わらない。また、初期の放電容量は、ウイスキー混合割合の増加とともに減少する。これらの結果から、ウイスキーの混合割合は、黒鉛粉末に対して0.5重量%～20重量%が適当である。なお、ウイスキーとして、炭化けい素ウイスキー、窒化けい素ウイスキー、ほう酸アルミニウムウイスキーを用いた場合にも、同様の結果が得られた。

【0026】〔実施例3〕本実施例では、負極材料として黒鉛を用い、これに混合するウイスキーとして、平均直径1μm、平均長さ10μmの炭化けい素ウイスカ

ー、窒化けい素ウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー、ほう酸アルミニウムウイスキーの各ウイスキーの表面に炭素を被覆したものをを用いた。なお、ウイスキーへの炭素被覆は、CVD法によった。すなわち、ウイスキーを反応炉へ入れ、アルゴン気流中でベンゼンを約1000℃まで加熱し、ウイスキー表面に炭素を生成させた。実施例1と同様にして試験セルを作製し、各電極を3mAの定電流でカソード分極、アノード分極を繰り返して、特性を評価した。この充放電電流3mAは、実施例1および実施例2の0.8mAに比べて大きく、本実施例の充放電条件は急速充放電条件である。各セルの特性を表3に示す。

【0027】

〔表3〕

N o .	添加ウィスカー	1サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 容量維持率 (%)
3. 1	炭素被覆炭化けい素ウ ィスカー	3 4 0	3 1 3	9 2
3. 2	炭素被覆窒化けい素ウ ィスカー	3 3 8	3 0 4	9 0
3. 3	炭素被覆チタン酸カリ ウムウィスカー	3 4 2	3 2 5	9 5
3. 4	炭素被覆ほう酸アルミ ニウムウィスカー	3 4 0	3 0 6	9 0
3. 5	無混合（比較例）	3 4 5	1 3 8	4 0
3. 6	チタン酸カリウムウィ スカー（比較例）	3 2 5	2 6 0	8 0

【0028】セルNo. 3. 1～3. 4は、充放電にともなう容量低下が比較例セル（No. 3. 5）に比べて非常に少なく、サイクル特性に優れている。炭素被覆しないウィスカーを混合した電極を用いたセル（No. 3. 6）は、比較例セル（No. 3. 5）と比較すると容量維持率は高く、本実施例における急速充放電サイクル試験においても、炭素材料へのウィスカー混合の効果30が認められる。しかし、No. 3. 1～3. 4には劣り、電池への実用化の観点からは不十分である。このように、ウィスカーの表面に炭素を被覆したものをを用いることにより、急速充放電サイクル性能を向上することができる。これは、ウィスカーによる構造維持作用に、集電作用が加わったことによるものと考えられる。本実施例では、ウィスカーへの炭素被覆法として、CVD法を用いたが、他の炭素薄膜形成法、例えばスパッタ法などの気相法や溶液中での析出法などを用いても同様の効果40

が得られる。

【0029】〔実施例4〕本実施例ではウィスカーの表面にニッケル、銅、ステンレス鋼、炭素をそれぞれ被覆したものについて検討した。ここでは、負極材料として黒鉛を用い、ウィスカーとして平均直径1μm、平均長さ10μmのチタン酸カリウムウィスカーを用いた。なお、ウィスカーへのニッケル、銅、ステンレス鋼の被覆法は真空蒸着法によった。すなわち、ウィスカーを反応炉に入れ、前記被覆材の金属を電子ビーム加熱することによりウィスカーを被覆させた。また、炭素の被覆法は実施例3と同じである。実施例1と同様にして試験セルを作製し、実施例3と同じ条件で充放電をした。表4に1サイクル目の電極活物質1g当りの放電容量と100サイクル目の放電容量および容量維持率を示した。

【0030】

【表4】

N o .	チタン酸カリウムウイ スカー表面の被覆材	1サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 容量維持率 (%)
4 . 1	ニッケル	3 4 0	3 0 6	9 0
4 . 2	銅	3 4 0	3 0 6	9 0
4 . 3	ステンレス鋼	3 4 0	3 1 3	9 2
4 . 4	炭素	3 4 2	3 2 5	9 5
4 . 5	無添加(比較例)	3 4 5	1 3 8	4 0

【0031】セルNo. 4. 1～4. 4は、いずれも1サイクル目の放電容量と100サイクル目の容量維持率が比較例のセルNo. 4. 5に比べて高い値を示している。ウイスキー表面に被覆する材料として、ニッケル、銅、ステンレス鋼、炭素がいずれも好ましいが、なかでも炭素が最も好ましい。ここでは、チタン酸カリウムウイスキーについて説明したが、炭化けい素ウイスキー、窒化けい素ウイスキー、ほう酸アルミニウムウイスキーについても上記と同様の結果が得られた。また、ニッケル等をウイスキーに被覆する方法として、他の薄膜形成法、例えばスパッタ法などの気相法や溶液中での析出法などを用いても同様の結果が得られることはいうまでもない。

20 【0032】[実施例5] ウイスキーの混合割合について詳しく検討した。ここでは、負極材料として黒鉛を用い、ウイスキーとして表面に炭素材料を被覆した平均直径1μm、平均長さ10μmの炭化けい素ウイスキーを用いた。表5に示すように、黒鉛100gおよび結着剤5gに対してウイスキーを0gから30gまで加えた9種類の電極を作製した。これらの電極を用いて試験セルを作製し、実施例3と同じ条件で充放電試験をした。表5に1サイクル目の電極活物質1g当りの放電容量と100サイクル目の放電容量および容量維持率を示した。

30 【0033】

【表5】

混合割合 (wt%)	1サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 容量維持率 (%)
0	345	138	40
0.1	345	241	70
0.5	344	310	90
1.0	344	309	90
2.0	342	315	92
5.0	342	321	94
10	341	321	94
20	340	323	95
30	320	304	95

【0034】黒鉛に対してウィスカーを0.1重量%程度混合しただけでも容量維持率を向上する効果があり、混合割合の増加とともに容量維持率も増加する。しかし、混合割合が10重量%を越えるあたりから、容量維持率の増加は緩やかになり、20重量%以上ではほとんど変わらない。また、初期の放電容量は、ウィスカー混合割合の増加とともに減少する。これらの結果から、ウィスカーの混合割合は、黒鉛粉末に対して0.5重量%～20重量%が適当である。なお、ウィスカーとして、炭化けい素ウィスカーの代わりにチタン酸カリウムウィスカー、窒化けい素ウィスカー、ほう酸アルミニウムウィスカーを用いた場合にも、上記と同様の結果が得られた。

【0035】〔実施例6〕ウィスカーの直径と長さについて検討した。ここでは、負極材料として黒鉛を用い、その100gに炭素被覆したチタン酸カリウムウィスカー10gと結着剤5gを混合して電極を作製した。なお、チタン酸カリウムウィスカーは、表6、表7に示すように、各種の平均直径と平均長さをもつものを用いた。これらの電極を用いて実施例1と同様の試験セルを作製し、実施例3と同じ条件で充放電をした。表6、表7に1サイクル目の電極活物質1g当りの放電容量と100サイクル目の放電容量および容量維持率を示した。

【0036】

〔表6〕

纖維径 (μm)	纖維長 (μm)	1 μm 目 放電容量 (mAh/g)	100 μm 目 放電容量 (mAh/g)	100 μm 目 容量維持率 (%)
0.05	1	345	138	40
	3	345	155	45
	10	344	155	45
	50	344	162	47
	100	280	132	47
0.1	1	342	222	65
	3	341	321	94
	10	340	323	95
	50	320	304	95
	100	280	266	95
1.0	1	348	226	65
	3	345	331	96
	10	343	333	97
	50	323	313	97
	100	275	264	96

[0037]

〔表7〕

繊維径 (μm)	繊維長 (μm)	1サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 容量維持率 (%)
2.0	1	342	222	65
	3	341	321	94
	10	340	323	95
	50	320	304	95
	100	270	257	95
3.0	1	320	224	70
	3	340	323	95
	10	320	304	95
	50	320	304	95
	100	280	266	95
5.0	1	250	125	50
	3	250	138	55
	10	230	127	55
	50	230	127	55
	100	210	116	55

【0038】平均直径0.1～3 μm 、平均長さ3～50 μm のウィスカーを用いた場合に初期容量が大きく、かつ100サイクル目の容量維持率が高くなることがわかる。なお、チタン酸カリウムウィスカーの代わりに、炭化けい素ウィスカー、窒化けい素ウィスカー、ほう酸アルミニウムウィスカーを用いた場合にも、上記と同様に、平均直径0.1～3 μm 、平均長さ3～50 μm のウィスカーが適当であることが確認された。

【0039】〔実施例7〕本実施例では、負極活物質の炭素材料の原料となる有機物にウィスカーを混合し、この混合物を加熱することにより、前記有機物を炭化して、ウィスカーの混合された活物質を得る例を説明する。ここでは、活物質原料の有機物として、石油ピッチを用い、ウィスカーとして、平均直径1 μm 、平均長さ

10 μm のチタン酸カリウムウィスカーを用いた。まず、前記有機物に対して、2重量%相当のチタン酸カリウムウィスカーを添加し、十分に混合し、この混合物を表8に示したとおり、300℃～1600℃の範囲でそれぞれ加熱した。上記で得られた、ウィスカーの混合された炭素材料100gに結着剤5gを混合し、加圧成型して電極を得た。これらの電極を用いて実施例1と同様の試験セルを作製し、実施例3と同様の条件で充放電試験をした。表8に1サイクル目の電極活物質1g当りの放電容量と100サイクル目の放電容量および容量維持率を示した。

【0040】

【表8】

N o .	加熱温度(℃)	19サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 容量維持率 (%)
7. 1	3 0 0	2 5 0	2 2 5	9 0
7. 2	4 0 0	3 3 0	3 1 7	9 6
7. 3	6 0 0	3 4 0	3 3 3	9 8
7. 4	8 0 0	3 5 0	3 4 3	9 8
7. 5	1 0 0 0	3 5 0	3 5 0	1 0 0
7. 6	1 2 0 0	3 5 0	3 5 0	1 0 0
7. 7	1 4 0 0	3 4 0	3 2 6	9 6
7. 8	1 6 0 0	3 4 0	1 6 3	4 8
7. 9	ウィスカー無添加 (比較例)	3 5 0	1 0 5	3 0
7. 1 0	炭素材料にウィス カー添加(比較例)	3 5 0	3 1 5	9 0

【0041】この結果から、加熱温度は、初期容量が大きく、100サイクル後の容量維持率の高い値を示す400℃～1400℃が望ましいことがわかる。ウィスカー無添加の比較例(N o . 7. 9)は、初期容量は大きいサイクル容量維持率が著しく小さい。また、出来上りの活物質にウィスカーを添加した比較例(N o . 7. 10)は、初期容量とサイクル容量維持率のいずれも高い値を示したが、N o . 7. 2～7. 7のセルの方が特にサイクル性に一層優れたものであることがわかる。なお、加熱温度が400℃より低い場合は、有機物の炭素化が不十分で容量が小さい。一方、1400℃より高い場合は、ウィスカーの熱分解が著しく進行するために、ウィスカー本来の構造維持機能を発揮できなくなり、容量維持率は悪い。

【0042】上記実施例では、活物質原料の有機物として石油ピッチを用いたが、この他にコールタール、コークスの場合についても同様な検討をした。また、チタン酸カリウムウィスカーの代わりに、炭化けい素ウィスカー、窒化けい素ウィスカー、ほう酸アルミニウムウィスカーを用いた場合についても、同様の検討をした。その結果、いずれの場合も加熱温度は400℃～1400℃が望ましいことが確認された。また、ウィスカー表面に

ニッケル、銅、ステンレス鋼、炭素を被覆したものをを用いても同様に好ましい容量維持率が得られる。

【0043】[実施例8] 本実施例では、図2に示した構造の円筒型電池を作製して特性を調べた。電池を以下の手順により作製した。正極活物質である $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ は、 Li_2CO_3 と Mn_2O_3 と CoCO_3 とを所定のモル比で混合し、900℃で加熱することによって合成した。これを100メッシュ以下に分級したもの100gに対して、導電剤の炭素粉末を10g、結着剤のポリ四弗化エチレンの水性ディスページョンを樹脂分で8g、および純水を加え、ペースト状にし、チタンシートの芯材に塗布し、乾燥、圧延して正極を得た。一方、負極活物質である黒鉛粉末100gに対して、炭素を被覆した平均直径1μm、平均長さ10μmのチタン酸カリウムウィスカー5gとポリ弗化ビニリデン粉末7gを加え、ジメチルホルムアミドを用いてペースト状にし、これをニッケルシートの芯材に塗布、乾燥し、圧延して負極を得た。

【0044】芯材と同材質の正極リード14をスポット溶接にて取り付けした正極板11と、芯材と同材質の負極リード15をスポット溶接にて取り付けした負極板12との間に、両極板より幅の広い帯状の多孔性ポリプロピレ

ンフィルムからなるセバレータ13を介在させ、これら全体を渦巻状に捲回して電極群を構成する。この電極群の上下それぞれにポリプロピレン製の絶縁板16、17を配して金属ケース18に挿入し、ケース18の上部に段部を形成させた後、1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解したエチレンカーボネートと1、2-ジメトキシエタンの等体積混合溶液からなる電解液を注入し、正極端子20を設けたポリプロピレン製封口板19で密閉する。このようにして作製した電池をAとする。一方、黒鉛粉末100gにポリ弗化ビニリデン10gを加え、ジメチルホルムアミドを用いてペースト状にし、これをニッケルの芯材に塗布、乾燥し、圧延して、ウイスカーを混合しない負極を得た。この負極と上記の正極を用いて、上記と同様の方法で作製した電池をBとする。また、黒鉛粉末100gに対して繊維状黒鉛5gとポリ弗化ビニリデン10gを加え、ジメチルホルムアミドを用いてペースト状にし、これをニッケルの芯材に塗布、乾燥し、圧延して負極を得た。この負極と上記の正極を用いて、上記と同様にして作製した電池をCとする。

【0045】これらの電池について、充放電電流0.5mA/cm²、充放電電圧範囲4.3V~3.0Vで充放電サイクル試験をした。その結果を図3に示す。電池Bは、充放電サイクルによる容量低下が激しく、50サイクル程度で初期容量の半分以下の値となった。この電池を分解すると、負極表面全体にリチウムの析出が観察された。また電池Cのサイクル性については、電池Bほどの容量低下はないものの、他の2つの電池に比べ電池容量が小さい。電池Cを100サイクル終了後、分解すると、電池Bほど広い面積ではないが、負極表面にリチウムの析出が認められた。これに対して、本発明の電池Aは、電池Bに比べ多少電池容量が小さいものの、サイクル性は非常に良好で、100サイクル後の容量は初期容量の95%を維持している。この電池Aを100サイクル終了後、分解したところ、電池Bや電池Cに見られた負極表面のリチウム析出は認められなかった。この結果から本発明による負極を用いた電池が極めて優れたサイクル特性を有していることがわかる。

【0046】このように、本発明は、高い放電電圧、高容量、優れたサイクル特性を兼ね備えた電池を与えるものである。なお、実施例では、正極活物質として、Li

Mn_{1-x}Co_xO₂を用いたが、本発明の負極は、この他に、LiCoO₂、LiNiO₂、LiFeO₂、γ型LiV₂O₅などをはじめとする充放電に対して可逆性を有する正極と組み合わせた場合にも同様の効果があることは言うまでもない。また、実施例では円筒型電池について説明したが、本発明による容量増加などの技術思想は同一のものであることから、この構造に限定されるものでないことは言うまでもない。

【0047】[実施例9] 本実施例では、活物質としてLiCoO₂を用いた正極について検討した。これに混合するウイスカーとして、炭化けい素ウイスカー、窒化けい素ウイスカー、チタン酸カリウムウイスカー、ほう酸アルミニウムウイスカーをそれぞれ用いた。これらのウイスカーは、いずれも平均直径1μm、平均長さ10μmである。正極活物質のLiCoO₂100gに導電剤の黒鉛2.0gを混合し、これに上記ウイスカーを2.0g加え、さらに、結着剤のポリ四弗化エチレン樹脂粉末3.0gを混合して正極合剤とした。正極合剤0.1gを1トン/cm²の圧力で直径17.5mmの円板にプレス成型して、正極とした。

【0048】得られた電池の構造は、図1に示す試験セルと同様のものである。ただし、電極1には上記の正極が、また電極4には直径17.5mm、厚さ0.3mmのリチウム板からなる負極をそれぞれ用いた。また、電解液として、プロピレンカーボネートと1、2-ジメトキシエタンの等体積混合溶媒に1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解した溶液を用いた。また、比較例として、ウイスカーを混合しない正極を用いた電池、およびウイスカーの代わりに繊維状の黒鉛または炭素被覆ガラス繊維を混合した正極を用いた電池も上記と同様の方法で作製した。

【0049】以上のように作製したコイン型電池について、充放電電流0.5mA、電圧範囲4.2Vから3.0Vの間で定電流充放電することにより充放電サイクル試験をした。表9に初期放電容量および100サイクル目の放電容量と容量維持率を示す。サンプル数nはそれぞれ50個とした。なお、放電容量は、正極活物質1g当りの値を示した。

【0050】

【表9】

N o .	添加ウィスカー	1サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 容量維持率 (%)
9. 1	炭化けい素ウィスカー	1 3 5	1 2 2	9 0
9. 2	窒化けい素ウィスカー	1 4 0	1 2 3	8 8
9. 3	チタン酸カリウムウィ スカー	1 4 0	1 3 3	9 5
9. 4	ほう酸アルミニウムウィ スカー	1 3 5	1 1 5	8 5
9. 5	無添加(比較例1)	1 5 0	6 0	4 0
9. 6	繊維状の黒鉛(比較例2)	1 3 0	7 8	6 0
9. 7	炭素材被覆ガラス繊維 (比較例3)	1 3 0	6 2	4 8

【0051】表9のように、1サイクル目の放電容量は、比較例1(N o . 9. 5)の電池が最も大きく、比較例2、3(N o . 9. 6~9. 7)の電池が最も小さい。一方、容量維持率については、電池N o . 9. 1~9. 4は、比較例電池に比べて、非常に高い値を示している。このように、ウィスカーを添加した電極は、わずかな初期容量の低下はあるが、その後の充放電サイクルにともなう容量低下は非常に小さいことがわかった。なお、実施例では正極活物質として LiCoO_2 を用いたが、充放電に対して可逆性を有する材料であれば、同様の効果が得られることは言うまでもない。上に示したように、ウィスカーは、膨張、収縮の繰り返しによる活物質粒子間の隔たりを抑制する働き、言い換えれば初期の電極内部の状態を保持する構造維持の役割を果たしていると考えられる。

30

【0052】[実施例10]ウィスカーの混合割合について検討した。ここでは、正極活物質として TiS_2 を用い、ウィスカーとして平均直径 $1\mu\text{m}$ 、平均長さ $10\mu\text{m}$ のチタン酸カリウムウィスカーを用いた。表10に示すように、 TiS_2 100g、黒鉛2.0gおよび結着剤3.0gに対してウィスカーを0gから30gまで加えた9種類の電極を作製した。試験電池の作製方法は実施例9と同様である。本実施例における充放電サイクル試験の条件は、充放電電流0.5mA、電圧範囲2.5Vから1.5Vの間とした。表10に1サイクル目の電極活物質1g当りの放電容量と100サイクル目の放電容量および容量維持率を示した。

【0053】

【表10】

40

混合割合 (wt%)	1000倍目 放電容量 (mAh/g)	1000倍目 放電容量 (mAh/g)	1000倍目 容量維持率 (%)
0	150	60	40
0.1	148	115	78
0.5	145	131	90
1.0	143	132	92
2.0	143	132	92
5.0	139	131	94
10	133	126	95
20	128	122	95
30	105	100	95

【0054】正極活物質に対してウィスカーを0.5重量%程度混合しただけでも容量維持率を向上する効果があり、混合割合の増加とともに容量維持率も増加する。しかし、混合割合が10重量%を越えるあたりから、容量維持率の増加は緩やかになり、20重量%以上ではほとんど変わらない。また、初期容量は、ウィスカー混合割合の増加とともに減少する。これらの結果から、ウィスカーの混合割合は、正極活物質に対して0.5重量%～20重量%が適当である。なお、ウィスカーとして、炭化けい素ウィスカー、窒化けい素ウィスカー、ほう酸アルミニウムウィスカーを用いた場合にも、正極活物質に対する混合割合は0.5重量%～20重量%が適当であることが確認された。

【0055】【実施例11】本実施例では、正極活物質として LiMn_2O_4 を用い、これに混合するウィスカー

として、平均直径 $1\mu\text{m}$ 、平均長さ $10\mu\text{m}$ の炭化けい素ウィスカー、窒化けい素ウィスカー、チタン酸カリウムウィスカー、ほう酸アルミニウムウィスカーの各ウィスカー表面に炭素を被覆したものについて検討した。また、比較例として、ウィスカーを混合しないもの、および表面に炭素を被覆していないチタン酸カリウムウィスカーを混合したものを用いた。これらの各正極の特性を検討するため、実施例9と同様にして試験電池を作製し、3mAの定電流で電圧範囲4.3Vから3.0Vの間で充放電する試験をした。本実施例における充放電条件は、電流を実施例9および実施例10の0.5mAより大きくした急速充放電条件である。充放電試験の結果を表11に示す。

【0056】

【表11】

No.	添加ウィスカー	1サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 容量維持率 (%)
11.1	炭素被覆炭化けい素ウ ィスカー	140	129	92
11.2	炭素被覆窒化けい素ウ ィスカー	138	124	90
11.3	炭素被覆チタン酸カリ ウムウィスカー	142	135	95
11.4	炭素被覆ほう酸アルミ ニウムウィスカー	140	126	90
11.5	無添加(比較例)	115	46	40
11.6	チタン酸カリウムウィ スカー(比較例)	125	100	80

【0057】電池No. 11.1～11.4は、充放電による容量低下が比較例電池に比べて非常に少なく、サイクル特性に優れている。比較例電池No. 11.6は、No. 11.5と比較すると容量維持率は高く、上記のような急速充放電サイクル試験においても、正極へのウィスカー混合の効果が認められる。しかし、No. 11.1～11.4には劣り、電池への実用化の観点からは不十分である。このように、ウィスカー表面に炭素を被覆したものをを用いることにより、急速充放電サイクル性能を向上することができる。これは、ウィスカーによる構造維持作用に、集電作用が加わったことによるものと考えられる。

【0058】[実施例12] 本実施例ではウィスカーの

表面にチタン、アルミニウム、ステンレス鋼、炭素をそれぞれ被覆したものについて検討した。ここでは、正極活物質として LiCoO_2 を用い、ウィスカーとして平均直径 $1\mu\text{m}$ 、平均長さ $10\mu\text{m}$ のチタン酸カリウムウィスカーを用いた。なお、ウィスカーへのチタン、アルミニウム、ステンレス鋼の被覆法は、実施例4と同様の真空蒸着法によった。また、炭素の被覆法は実施例3と同じである。実施例9と同様にして試験電池を作製し、実施例11と同じ条件で充放電をした。表12に1サイクル目の電極活物質1g当りの放電容量と100サイクル目の放電容量および容量維持率を示した。

【0059】

【表12】

N o .	チタン酸カリウム ウィスカー表面の 被覆材	1サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 容量維持率 (%)
12. 1	チタン	140	126	90
12. 2	アルミニウム	140	126	90
12. 3	ステンレス鋼	140	129	92
12. 4	炭素	142	135	95
12. 5	無添加(比較例)	115	46	40

【0060】電池No. 12. 1～12. 4は、いずれも1サイクル目の放電容量と100サイクル目の容量維持率が比較例の電池No. 12. 5に比べて高い値を示している。以上の結果から、ウィスカー表面に被覆する材料としては、チタン、アルミニウム、ステンレス鋼、炭素いずれも好ましいが、なかでも炭素が最も好ましい。ここでは、チタン酸カリウムウィスカーについて説明したが、炭化けい素ウィスカー、窒化けい素ウィスカー、ほう酸アルミニウムウィスカーについても上記と同様の結果が得られた。

【0061】[実施例13] ウィスカーの混合割合について詳しく検討した。ここでは、正極活物質としてLi

20 NiO₂を用い、ウィスカーとして表面に炭素材料を被覆した平均直径1μm、平均長さ10μmの炭化けい素ウィスカーを用いた。表13に示すように、正極活物質のLiNiO₂100g、黒鉛2.0gおよび結着剤3.0gに対してウィスカーを0gから30gまで加えた9種類の電極を作製した。これらの電極を用いて試験電池を作製し、実施例11と同じ条件で充放電をした。表13に1サイクル目の電極活物質1g当りの放電容量と100サイクル目の放電容量および容量維持率を示した。

30 【0062】

【表13】

混合割合 (wt%)	1サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 容量維持率 (%)
0	115	46	40
0.1	145	102	70
0.5	144	130	90
1.0	144	130	90
2.0	142	131	92
5.0	142	133	94
10	141	133	94
20	140	133	95
30	120	114	95

【0063】正極活物質に対してウィスカーを0.1重量%程度混合しただけでも容量維持率を向上する効果があり、混合割合の増加とともに容量維持率も増加する。しかし、混合割合が10重量%を越えるあたりから、容量維持率の増加は緩やかになり、20重量%以上ではほとんど変わらない。また、初期容量は、ウィスカー混合割合の増加とともに減少する。これらの結果から、ウィスカーの混合割合は、正極活物質に対して0.5重量%～20重量%が適当である。なお、ウィスカーとして、炭化けい素ウィスカーの代わりにチタン酸カリウムウィスカー、窒化けい素ウィスカー、ほう酸アルミニウムウィスカーを用いた場合にも、上記と同様の結果が得られた。

【0064】[実施例14] ウィスカーの直径と長さについて検討した。ここでは、正極活物質として LiCoO_2 を用い、その100gに、黒鉛2.0g、炭素被覆したチタン酸カリウムウィスカー2.0gおよび結着剤3.0gを混合して正極を作製した。なお、チタン酸カリウムウィスカーは、表14、表15に示すように、各種の平均直径と平均長さをもつものを用いた。これらの正極を用いて実施例9と同様の試験電池を作製し、実施例9と同じ条件で充放電をした。表14、表15に1サイクル目の電極活物質1g当りの放電容量と100サイクル目の放電容量および容量維持率を示した。

【0065】

【表14】

纖維径 (μm)	纖維長 (μm)	1 μm 目 放電容量 (mAh/g)	100 μm 目 放電容量 (mAh/g)	100 μm 目 容量維持率 (%)
0.05	1	145	58	40
	3	145	65	45
	10	144	65	45
	50	144	68	47
	100	80	38	47
0.1	1	142	92	65
	3	141	133	94
	10	140	133	95
	50	120	48	95
	100	80	76	95
1.0	1	140	91	65
	3	142	138	97
	10	140	137	98
	50	123	121	98
	100	82	76	97

【0066】

【表15】

繊維径 (μm)	繊維長 (μm)	1サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 容量維持率 (%)
2.0	1	142	92	65
	3	141	133	94
	10	140	133	95
	50	120	114	95
	100	70	67	95
3.0	1	120	84	70
	3	140	133	95
	10	120	114	95
	50	120	114	95
	100	80	76	95
5.0	1	150	75	50
	3	150	83	55
	10	130	72	55
	50	130	72	55
	100	110	51	55

【0067】これらの結果から、初期容量が大きく、100サイクル後の容量維持率の高い値を示すのは、平均直径0.1~3 μm 、平均長さ3~50 μm のウィスカーを用いた場合であることがわかる。なお、チタン酸カリウムウィスカーの代わりに、炭化けい素ウィスカー、窒化けい素ウィスカー、ほう酸アルミニウムウィスカーを用いた場合にも、上記と同様に、直径0.1~3 μm 、長さ3~50 μm のウィスカーが適当であることが確認された。

9 【0068】【実施例15】本実施例では、図2に示す構造の円筒型電池を作製して特性を調べた。正極活物質の LiCoO_2 100gに、導電剤のアセチレンブラックを2.0g、炭素を被覆した平均直径1 μm 、平均長さ10 μm の炭化けい素ウィスカーを2.0g、結着剤のポリ四弗化エチレンの水性ディスパージョンを樹脂分

【0069】これらの電池について、充放電電流0.5mA/cm²、充放電電圧範囲4.2V~3.0Vで充

放電サイクル試験を行った。その結果を図4に示す。電池bは充放電サイクルによる容量低下が激しく、50サイクル程度で初期容量の半分以上の値となった。また、電池cのサイクル性については、電池bほどの容量低下はないものの、他の2つの電池に比べ電池容量が小さい。これに対して、本発明による正極を用いた電池aは、電池bに比べ多少電池容量が小さいものの、サイクル性は非常に良好で、100サイクル後の容量は初期容量の98%を維持している。このように、本発明は、高い放電電圧、高容量、優れたサイクル特性を兼ね備えた電池を与えるものである。なお、実施例では正極活物質として LiCoO_2 を用いたが、本発明は、充放電に対して可逆性を有する他の正極活物質を用いる場合に適用しても同様の効果が得られることは言うまでもない。

40 【0070】【実施例16】本実施例では、正極活物質の合成時にあらかじめ、その原料にウィスカーを混合し、その混合物を加熱することにより、ウィスカーの混合された活物質を得る例を説明する。ここでは、正極活物質として LiMn_2O_4 を選んだ。また、ウィスカーは平均直径1 μm 、平均長さ10 μm のチタン酸カリウムウィスカーを用いた。正極活物質 LiMn_2O_4 の原料の Li_2CO_3 と MnO_2 を所定の量論比率で十分に混合し、その混合物に対して5重量%相当のチタン酸カリウムウィスカーを添加し、十分に混合した。これを表16

50 に示す各温度条件で加熱した。さらに、これを100%

ッシュ以下に分級した。上記のウィスカーをあらかじめ混合された正極活物質100gに黒鉛2.0gおよびポリ四弗化エチレン粉末3.0gを混合して正極合剤とする。この正極合剤を1トン/cm²の圧力で直径17.5mmの円板にプレス成型して正極を得た。これらの正極を用いて実施例9と同様の試験電池を作製し、実施例*

*9と同じ条件で充放電試験をした。表16に1サイクル目の電極活物質1g当りの放電容量と100サイクル目の放電容量および容量維持率を示した。

【0071】

【表16】

No.	加熱温度(℃)	1サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100サイクル目 容量維持率 (%)
16.1	300	100	44	40
16.2	400	110	105	95
16.3	600	115	110	96
16.4	800	120	119	99
16.5	1000	120	120	100
16.6	1200	120	120	100
16.7	1400	110	109	99
16.8	1600	110	44	40
16.9	ウィスカー無添加 (比較例)	115	29	25
16.10	LiMn ₂ O ₄ に ウィスカー添加 (比較例)	120	102	85

【0072】この結果から、加熱温度は、初期容量が大きく、100サイクル後の容量維持率の高い値を示す400℃～1400℃が望ましいことがわかる。ウィスカー無添加の比較例(No. 16.9)は、初期容量は大きい
40 100サイクル目の容量維持率が著しく小さい。また、出来上りの活物質にウィスカーを添加した比較例(No. 16.10)は、初期容量とサイクル容量維持率のいずれも高い値を示したが、本実施例の電池、例えばNo. 16.2～16.7の方が特にサイクル性に一層優れたものであることがわかる。なお、加熱温度が400℃より低い場合は、正極活物質の結晶構造の発達
が不十分で容量が小さい。一方、1400℃より高い場合は、ウィスカー材の熱分解が著しく進行するためにウィスカー本来の構造維持機能を発揮できなくなり、容量

維持率は悪い。

【0073】なお、ウィスカーとして、炭化けい素ウィスカー、窒化けい素ウィスカー、ほう酸アルミニウムウィスカーを用いた場合についても、同様な検討をした。その結果、いずれの場合も加熱温度は400℃～1400℃が望ましいことが確認された。また、ウィスカー表面にチタン、アルミニウム、ステンレス鋼、炭素を被覆したものを
40 用いても同様に好ましい容量維持率が得られる。以上の実施例9～16では、組み合わせる負極として金属リチウムを用いたが、可逆的に充放電できる負極であれば、全く同様の効果があることは言うまでもない。例えば、このような負極の活物質としては、炭素材料、黒鉛材料、金属酸化物などをあげることができる。

50 【0074】以上の実施例では、本発明を一方の電極に

41

適用して、負極または正極としての性能を調べたが、本発明による負極と正極とを組み合わせると電池を構成するのが好ましいことは言うまでもない。また、以上の実施例では、特定の電解液を用いたが、溶質として過塩素酸リチウム、六弗化リン酸リチウム、トリフロロメタンスルホン酸リチウム、ホウ弗化リチウムなど、溶媒としてブロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどのカーボネート類、ガンマブチロラクトン、酢酸メチルなどのエステル類、ジメトキシエタンやテトラヒドロフランなどのエーテル類を用いた電解液など、この分野でよく知られたリチウム塩を含有する非水電解液を用いることができる。

【0075】

【発明の効果】以上のように本発明の電極は、構造維持機能を発揮するウィスカーを含むことから、充放電にともなう容量の低下が少なく、高エネルギー密度で、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を与える。また、ウィスカーが炭素あるいはステンレス鋼等により被覆したものであるとき、電極の急速充放電特性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いた試験セルの縦断面略図である。

*

42

*【図2】本発明の実施例の非水電解質二次電池の縦断面図である。

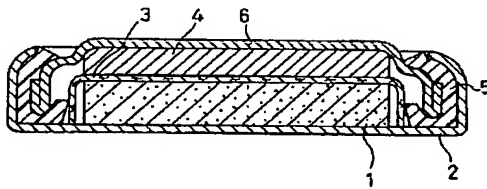
【図3】本発明の実施例の電池と比較例の電池のサイクル特性を示した図である。

【図4】本発明の実施例の電池と比較例の電池のサイクル特性を示した図である。

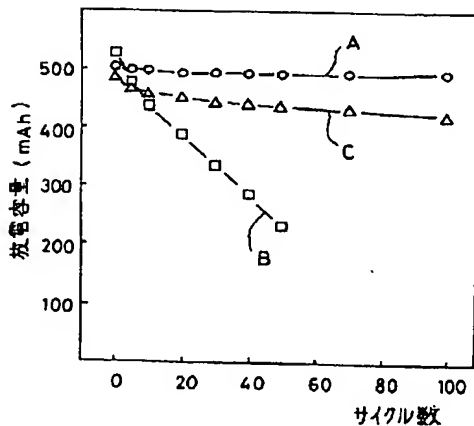
【符号の説明】

- 1 試験電極または正極
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 4 金属Liまたは負極
- 5 ガスケット
- 6 封口板
- 11 正極
- 12 負極
- 13 セパレータ
- 14 正極リード板
- 15 負極リード板
- 16 上部絶縁板
- 17 下部絶縁板
- 18 電槽
- 19 封口板
- 20 正極端子

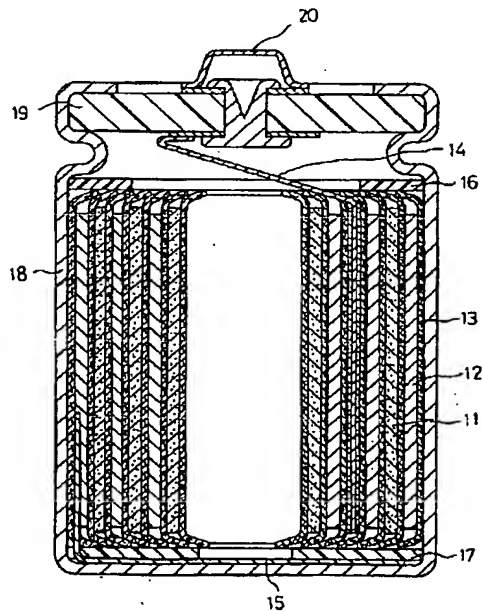
【図1】



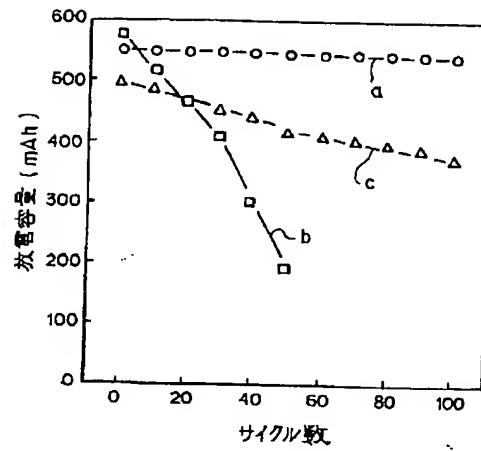
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 修二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 豊口 ▲吉▼徳

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内